

## PRODUCTION OF POLYESTER

Patent Number: JP2000063504  
Publication date: 2000-02-29  
Inventor(s): AOYAMA MASATOSHI;; TSUTSUMI KENICHI;; HONDA KEISUKE  
Applicant(s): TORAY IND INC  
Requested Patent: ☐ JP2000063504  
Application Number: JP19980238164 19980825  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08G63/82; C08G63/85  
EC Classification:  
Equivalents:

---

### Abstract

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing a polyester excellent in color and processability when molded and free from a problem of e.g. fouling in spinnerets, a pressure increase in filtration or breakage in thread when manufacturing a molded product for e.g. fiber, film or bottles.

**SOLUTION:** This method is to polycondense a product obtained by subjecting both an aromatic dicarboxylic acid or its ester-forming derivative and a diol or its ester-forming derivative to esterification reaction or transesterification reaction, wherein there is used a complex compound having a hexadentate ligand as a polycondensation catalyst.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-63504

(P2000-63504A)

(43)公開日 平成12年2月29日(2000.2.29)

(51)IntCl.

識別記号

FI

キーワード(参考)

C08G 63/82

C08G 63/82

4J029

63/85

63/85

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平10-238164

(22)出願日

平成10年8月25日(1998.8.25)

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 青山雅俊

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島  
工場内

(72)発明者 堤 賢一

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島  
工場内

(72)発明者 本田圭介

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島  
工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリエステルの製造方法

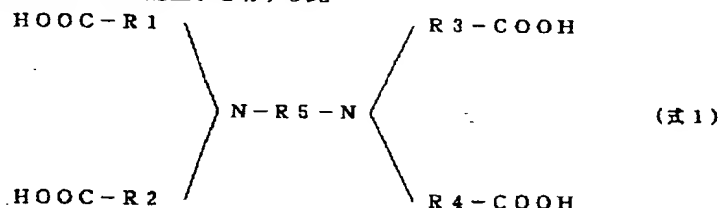
(57)【要約】

【課題】色調及び成形加工性に優れ、繊維用、フィルム用、ボトル用等の成形体の製造において口金汚れ、汙圧上昇、糸切れなどの問題が解消されたポリエステルの製造方法を提供する。

【解決手段】芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体及びジオールまたはそのエステル形成性誘導体とのエステル化反応またはエステル交換反応により得られた生成物を重縮合せしめてポリエステルを製造する方法において、重縮合触媒として、6座配位子を有する錯体化合物を用いることを特徴とするポリエステルの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体及びジオールまたはそのエステル形成性誘導体とのエステル化反応またはエステル交換反応により得られた生成物を重縮合せしめてポリエステルを製造する方法において、重縮合触媒として6座配位子を有する錯



(但し、式1中、R1～R5は同一または異なるアルキレン基を示す。)

【請求項3】重縮合触媒がチタンの錯体化合物であることを特徴とする請求項1または2記載のポリエステルの製造方法。

【請求項4】コバルト化合物を併用し、錯体化合物の金属原子とコバルト原子のモル比が0.1～2.0であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載のポリエステルの製造方法。

【請求項5】リン化合物を併用し、錯体化合物の金属原子とリン原子のモル比が0.2～1.0であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項記載のポリエステルの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリエステルの製造方法に関する。さらに詳しくは成形加工性及び色調に優れたポリエステルの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ポリエステルは、その優れた性質のゆえに、繊維用、フィルム用、ボトル用をはじめ広く種々の分野で用いられている。なかでもポリエチレンテレフタレートは機械的強度、化学特性、寸法安定性などに優れ、好適に使用されている。

【0003】一般にポリエチレンテレフタレートは、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とエチレングリコールから製造されるが、高分子量のポリマを製造する商業的なプロセスでは、重縮合触媒としてアンチモン化合物が広く用いられている。しかしながら、アンチモン化合物を含有するポリマは以下に述べるような幾つかの好ましくない特性を有している。

【0004】例えば、アンチモン触媒を使用して得られたポリエステルの溶融紡糸して繊維とするとときに、アンチモン触媒の残渣が口金孔周りに堆積することが知られている。この堆積が進行するとフィラメントに欠点が生じる原因となるため、適時除去する必要がある。アンチモン触媒残渣の堆積が生じるのは、アンチモンがポリ

体化合物を用いることを特徴とするポリエステルの製造方法。

【請求項2】6座配位子が式1の構造を有することを特徴とする請求項1記載のポリエステルの製造方法。

## 【化1】

マ中でアンチモングリコラートの形で存在しており、これが口金近傍で変成を受け、一部が酸化、散逸した後、アンチモンを主体とする成分が口金に残るためであると考えられている。

【0005】また、ポリマ中のアンチモン触媒残渣は比較的大きな粒子状となりやすく、異物となって成形加工時のフィルターの圧上昇、紡糸の際の糸切れあるいは製膜時のフィルム破れの原因になるなどの好ましくない特性を有している。

【0006】上記のような背景からアンチモン含有量が極めて少ないか、あるいは含有しないポリエステルが求められている。

【0007】アンチモン化合物以外のポリエステルの重縮合触媒として、チタン化合物も数多く提案されている。例えば、チタンアルコキシド(特開昭52-86496号公報)、脂肪族カルボン酸やカルボン酸塩とチタンの錯体化合物(特開昭52-57289号公報)、アセチルアセトン型錯体(特開平8-71429号公報)などであるが、従来提案されてきたチタン化合物は重合活性には優れたものの、反面、得られるポリマーの着色が激しいという問題点があった。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は上記のアンチモン化合物を含有するポリエステルの欠点を解消したポリエステルの製造方法を提供するものである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】前記した本発明の目的は、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体及びジオールまたはそのエステル形成性誘導体とのエステル化反応またはエステル交換反応により得られた生成物を重縮合せしめてポリエステルの製造する方法において、重縮合触媒として6座配位子を有する錯体化合物を用いることを特徴とするポリエステルの製造方法によって達成される。

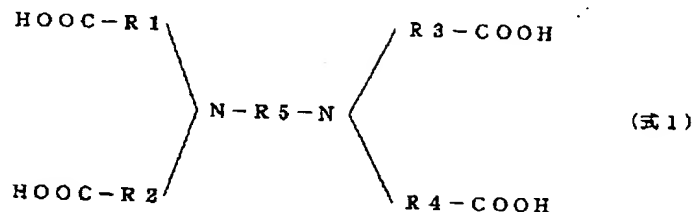
## 【0010】

【発明の実施の形態】本発明のポリエステルはジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体及びジオールまたはそのエステル形成性誘導体から合成されるポリマーであって、繊維、フィルム、ボトル等の成形品として用いることが可能なものであれば特に限定はない。

【0011】このようなポリエステルとして具体的には、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレート、ポリエチレン-1, 2-ビス(2-クロロフェノキシ)エタン-4, 4'-ジカルボキシレート、ポリプロピレンテレフタレートなどが挙げられる。本発明は、なかでも最も汎用的に用いられているポリエチレンテレフタレートまたは主としてポリエチレンテレフタレートからなるポリエステル共重合体において好適である。

【0012】また、これらのポリエステルには、共重合成分としてアジピン酸、イソフタル酸、セバシン酸、フタル酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸などのジカルボン酸およびそのエステル形成性誘導体、ポリエチレングリコール、ジエチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリプロピレングリコールなどのジオキシ化合物、p-(β-オキシエトキシ)安息香酸などのオキシカルボン酸およびそのエステル形成性誘導体などを共重合してもよい。

【0013】本発明における錯体化合物は、配位子が6



(但し、式1中、R1～R5は同一または異なるアルキレン基を示す。)

また、本発明の錯体化合物は6座配位子を有することが必要であるが、該6座配位子以外に同時に他の配位子が配位していてもよく、例えば水の配位した化合物であっても良い。

【0018】一方、配位子と対をなす陽イオンとなる金属としてはとくに限定はない。触媒活性の観点から、チタン、ジルコニウム、亜鉛、スズ、アルミニウムなどが挙げられるが、とくに触媒活性の高いチタンが好ましい。

【0019】本発明の錯体化合物の添加量は、金属原子の種類によるが、金属換算でポリエステルに対して重量で1～500ppmとなるよう添加することが好ましい。添加量が1ppmより少ないと触媒活性が不十分で、結果として得られるポリマーの分子量が低く成形物の強度が不十分となる。また500ppmを越える量添加

座配位子であることが必要である。錯体において、陽イオンを取り巻く陰イオンあるいは中性分子を配位子と呼ぶが、この配位子は配位数に応じて単座のほか2座以上の多座配位子が種々存在する。

【0014】特開昭52-57289号公報で提案されている脂肪族カルボン酸やカルボン酸塩とチタンの錯体化合物における配位子は全て単座または2座配位子であり、特開平8-71429号公報で提案されているアセチルアセトン型錯体も2座配位子である。また、特開昭61-64722号公報で提案されているボルフィリン錯体は4座配位子である。このように、錯体化合物についてはこれまでに多くの配位子の検討がなされてきているが、このように4座以下の配位子からなる錯体化合物を用いた場合には、得られるポリエステルの黄味が強く、良好な色調のポリマーは得られなかった。

【0015】本発明の6座配位子を有する錯体化合物を重縮合触媒として用いることによって4座以下の配位子からなる錯体化合物では得られない良好な色調が得られる。

【0016】さらに、6座配位子の中でも、次の式1の構造を有するテトラカルボン酸型の配位子からなる錯体化合物を用いると、とくに重合活性が高くかつ色調が良好となり好ましい。このような6座配位子の具体例としてはエチレンジアミン4酢酸が挙げられる。

【0017】

【化2】

すると、異物が生成しやすくなり、成形時の圧上昇が顕著になったり、ポリマー色調が悪化する場合がある。より好ましくは5～200ppm、さらに好ましくは5～100ppmである。

【0020】本発明の錯体化合物は、ポリエステルの反応系にそのまま添加してもよいが、あらかじめ該化合物を含有する水、有機溶媒または水及び有機溶媒の混合物に混合した後、反応系へ添加すると該化合物のポリエステル中での異物生成がより抑制されるため好ましい。特に、該化合物をエチレングリコール等のポリエステルを形成するジオール成分を含む溶媒と混合し、溶液またはスラリーとした後、反応系に添加すると、ポリエステル中での異物生成がより抑制されるため好ましい。

【0021】このように本発明の錯体化合物をあらかじめ水、有機溶媒または水及び有機溶媒の混合物と混合す

る場合には、水、有機溶媒または水及び有機溶媒の混合物に対して該錯体化合物の濃度が0.5～50重量%、より好ましくは1～40重量%の濃度とすると、異物生成の点から好ましい。

【0022】本発明においては上記錯体化合物と併せてコバルト化合物を用いると、重縮合反応がより速やかに進行し、また得られるポリエステルの色調がより改善されるため好ましい。

【0023】本発明のコバルト化合物としては特に限定はないが、具体的には例えば、酢酸コバルト4水塩、硝酸コバルト、塩化コバルト、コバルトアセチルアセトネート、ナフテン酸コバルト等が挙げられる。

【0024】該コバルト化合物の添加量は、錯体化合物の金属とコバルト原子のモル比(Ti/Co)で0.1～20とすることが好ましい。該モル比範囲であると、重合活性の向上効果が高く、ポリマ色調の向上効果が大きく、また耐熱性も良好に維持できる。より好ましくは1～15、さらに好ましくは2～10である。

【0025】本発明においては、従来公知のリン化合物を併用すると色調が良好となるため好ましい。リン化合物としては特に限定はないが、例えばリン酸、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリフェニル等のリン酸エステル、亜リン酸、亜リン酸トリメチル等の亜リン酸エステル、メチルホスホン酸、フェニルホスホン酸、メチルホスホン酸メチルエステル、フェニルホスホン酸エチルエステル等のホスホン酸エステル、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート等が挙げられる。

【0026】リン化合物の添加量は、色調及び重合反応性が良好になる点で、得られるポリエステルに対し1～100ppmであることが好ましい。また、錯体金属原子とリン原子のモル比(錯体金属/リン)として、0.2～10であると特に色調が良好となり好ましい。

【0027】また本発明のポリエステルの製造方法においては、アンチモン化合物を併用しても良いがアンチモン原子として添加量がポリマに対して50ppm以下であると、繊維の紡糸時の糸切れや、フィルム製膜時の破れが抑制され、ボトル等では透明性が良好となり好ましい。より好ましくは30ppm以下、さらに好ましくは10ppm以下である。

【0028】本発明のポリエステルの製造方法について、ポリエチレンテレフタレート为例で説明する。

【0029】繊維やフィルム等に使用する高分子量ポリエチレンテレフタレートは通常、次のいずれかのプロセスで製造される。すなわち、(1)テレフタル酸とエチレングリコールを原料とし、直接エステル化反応によって低分子量のポリエチレンテレフタレートまたはオリゴマーを得、さらにその後の重縮合反応によって高分子量ポリマを得るプロセス、(2)ジメチルテレフタレート(DMT)とエチレングリコールを原料とし、エステル

交換反応によって低分子量体を得、さらにその後の重縮合反応によって高分子量ポリマを得るプロセスである。ここでエステル化は無触媒でも反応は進行するが、エステル交換反応においては、通常、マンガ、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、リチウム等の化合物を触媒に用いて進行させ、またエステル交換反応が実質的に完結した後に、該反応に用いた触媒を不活性化す目的で、リン化合物を添加することが行われる。

【0030】本発明の製造方法は、(1)または(2)の一連の反応の初期または前半で得られた低重合体に、本発明の特定の錯体化合物を添加し、しかる後に、後半の重縮合反応を進行させ、高分子量のポリエチレンテレフタレートを得るというものである。

【0031】また上記の反応は回分式、半回分式あるいは連続式等の形式で実施されるが、本発明の製造方法はそのいずれの形式にも適用し得る。

【0032】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例中の物性値は以下に述べる方法で測定した。

【0033】(1)ポリマの固有粘度 $[\eta]$   
オルソクロロフェノールを溶媒として25℃で測定した。

【0034】(2)ポリマ中の金属含有量  
蛍光X線により求めた。

【0035】(3)ポリマの色調  
スガ試験機(株)社製の色差計(SMカラーコンピュータ型式SM-3)を用いて、ハンター値(L、a、b値)として測定した。

【0036】(4)ポリマのカルボキシル末端基量  
Mauriceらの方法[Anal. Chim. Acta, 22, p363(1960)]によった。

【0037】(5)繊維の強伸度  
東洋ボールドウイン(株)社製テンシロン引張り試験器により、試長250mm、引張り速度300mm/分でS-S曲線を求め強伸度を算出した。

【0038】実施例1

高純度テレフタル酸とエチレングリコールから、常法に従って製造した触媒を含有しないオリゴマーを250℃で溶解し、該溶解物に、リン酸を最終的に得られるポリエステル中でのリン原子の含有量が5ppmとなるように添加し、その後、エチレンジアミン4酢酸チタン塩をポリエステル中でのチタン原子の含有量が20ppmとなるように添加し、さらに酢酸コバルト4水塩をコバルト原子の含有量が20ppmとなるように添加した。その後、低重合体を30rpmで攪拌しながら、反応系を250℃から285℃まで徐々に昇温するとともに、圧力を40Paまで下げた。最終温度、最終圧力到達までの時間はともに60分とした。所定の攪拌トルクとなった時点で反応系を窒素パージし、常圧に戻し重縮合反応

を停止し、冷水にストランド状に吐出、直ちにカットングしてポリエステルペレットを得た。

【0039】得られたポリマの固有粘度は0.67、カルボキシル末端基量20当量/ton、ポリマの色調はL=60、a=0.3、b=6.0であった。また蛍光X線で分析し、チタン原子成分含有量が10ppmであることを確認した。このように重合反応性、ポリマー特性とも良好なポリエステル組成物のペレットを得た。

【0040】このペレットを乾燥した後、エクストルーダ型紡糸機に供給し、紡糸温度295℃で溶融紡糸した。このときフィルターとして絶対目過精度10μmの金属不織布を使用し、口金は0.6mmφの丸孔を用いた。口金から吐出した糸を長さ30cm、内径25cmφ、温度300℃の加熱筒で徐冷後、チムニー冷却風を当てて冷却固化し、給油した後、引き取り速度550m/分で引き取った。この未延伸糸を延伸温度95℃で延伸糸の伸度が1.4～1.5%となるように適宜延伸倍率を

変更しながら延伸した後、熱処理温度220℃、リラックス率2.0%で熱処理し延伸糸を得た。

【0041】溶融紡糸工程においては、紡糸時の圧上昇は認められず、また延伸時の糸切れもなく成形加工性の良好なポリマーであった。

【0042】実施例2～3、比較例1～3

錯体化合物の種類、添加量、併用する化合物を変更する以外は実施例1と同様にしてポリマーを重合し、溶融紡糸を行った。結果を表1に示した。

【0043】本発明のものはポリマー及び溶融紡糸工程とも良好に推移したが、それ以外の配位子が6座配位子以外のものからなる錯体を用いた場合には、得られるポリマーの色調が悪化し、また三酸化アンチモンを用いた場合には本願発明の錯体化合物を用いた場合に比べて製糸性が劣るものであった。

【0044】

【表1】

	金 属 化 合 物				重合反応時間	ポ リ マ ー 特 性					製糸性 (糸切れ)
	化 合 物 種	ポリマーに対する添加量 (ppm)	Ti/Co (モル比)	Ti/P (モル比)		固有粘度	カルボキシル末端基(当量/ton)	L値	a値	b値	
実施例1	エチレンジアミン4酢酸チタン塩 酢酸コバルト リン酸	Ti=20 Co=20 P=5	1.2	2.6	3:00	0.67	20	60	0.3	6.0	良好
実施例2	エチレンジアミン4酢酸チタン塩 酢酸コバルト	Ti=10 Co=20	0.6	—	2:40	0.66	25	58	0.5	7.0	良好
実施例3	エチレンジアミン4酢酸チタン塩	Ti=20	—	—	2:10	0.68	20	58	0.3	7.5	良好
実施例4	エチレンジアミン4酢酸アルミニウム塩 酢酸コバルト リン酸	Al=100 Co=30 P=30	7.3 (Al/Co)	3.8 (Al/P)	3:30	0.65	23	62	-0.1	7.5	良好
比較例1	チンナール4酢酸チタン塩 酢酸コバルト リン酸	Ti=10 Co=20 P=5	0.6	1.3	2:40	0.66	30	56	0.5	12.0	良好
比較例2	チンナール4酢酸チタン塩 酢酸コバルト リン酸	Al=70 Co=20 P=20	7.6 (Al/Co)	4.0 (Al/P)	3:40	0.66	23	61	-0.2	9.0	良好
比較例3	三酸化アンチモン 酢酸コバルト リン酸	Sb=350 Co=20 P=20	8.4 (Sb/Co)	4.4 (Sb/P)	2:30	0.67	20	53	-0.5	5.5	糸切れ 多発

【0045】

【発明の効果】本発明のポリエステルの製造方法で得られるポリエステルは成形加工性に優れ、繊維用、フィル

ム用、ボトル用等の成形体の製造において口金汚れ、圧上昇、糸切れなどの問題が解消されるとともに良好な色調の製品を得ることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J029 AA03 AB04 AC01 AD01 AD02  
AE01 AE02 AE03 BA02 BA03  
BA05 BA08 BA10 BD07A  
BF25 CA06 CB04A CB05A  
CB06A CB10A CC06A CG09X  
EA02 HA01 HB01 HB02 JA061  
JA111 JA161 JA251 JB151  
JB171 JC481 JC571 JC581  
JE182 JF181 JF221 JF321  
JF331 JF371 JF571 KB05  
KE02 KE03 KE05